This Page Is Inserted by IFW Operations and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents will not correct images, please do not report the images to the Image Problem Mailbox.

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公閱番号

特開平10-312738

(43)公開日 平成10年(1998)11月24日

(51) Int.Cl.8

H01J 1/30

31/12

識別記号

FΙ

H01J 1/30

M

31/12

C

審査請求 未請求 請求項の数6 OL (全 11 頁)

(21)出願番号

特顧平9-125956

(22)出顧日

平成9年(1997)5月15日

(31) 優先権主張番号 特願平9-118689

(32)優先日

平9 (1997) 3月10日

(33)優先権主張国

日本(JP)

(71)出願人 000005016

パイオニア株式会社

東京都目黒区目黒1丁目4番1号

(72)発明者 中馬 隆

埼玉県鶴ヶ島市富士見6丁目1番1号パイ

オニア株式会社総合研究所内

(72)発明者 小笠原 清秀

埼玉県鶴ヶ島市富士見6丁目1番1号パイ

オニア株式会社総合研究所内

(72)発明者 根岸 伸安

埼玉県鶴ヶ島市富士見6丁目1番1号パイ

オニア株式会社総合研究所内

(74)代理人 弁理士 藤村 元彦

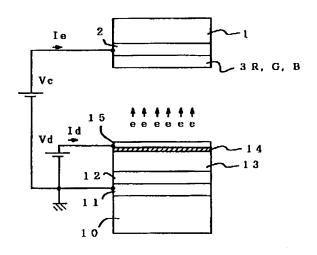
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電子放出素子及びこれを用いた表示装置

(57)【要約】

【課題】 電子放出効率の高い電子放出素子を提供す

【解決手段】 金属又は半導体からなる電子供給層、電 子供給層上に形成された絶縁体層及び絶縁体層上に形成 された金属薄膜電極からなり、電子供給層及び金属薄膜 電極間に電界を印加し電子を放出する電子放出素子であ って、金尾薄膜電極及び絶縁体層の少なくとも一方は金 属薄膜電極の仕事関数より低い仕事関数の元素を含む電 子放出領域を有する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属又は半導体からなる電子供給層、前 記電子供給層上に形成された絶縁体層及び前記絶縁体層 上に形成された金属薄膜電極からなり、

1

前記電子供給層及び前記金属薄膜電極間に電界を印加し 電子を放出する電子放出素子であって、

前記金属薄膜電極及び前記絶縁体層の少なくとも一方は 前記金属薄膜電極の仕事関数より低い仕事関数の元素を 含む領域を有することを特徴とする電子放出素子。

【請求項2】 前記領域は前記金属薄膜電極及び前記絶 10 縁体層の間に設けられた中間層であることを特徴とする 請求項1記載の電子放出素子。

【請求項3】 前記領域は前記金属薄膜電極の電子放出 側の表面に設けられた電子放出層であることを特徴とす る請求項1記載の電子放出素子。

【請求項4】 前記領域は前記金属薄膜電極内部に分散 されて設けられたことを特徴とする請求項1記載の電子 放出素子。

【請求項5】 前記領域は前記絶縁体層内部に分散され て設けられたことを特徴とする請求項1記載の電子放出 20 素子。

【請求項6】 真空空間を挟み対向する一対の第1及び 第2基板と、

前記第1基板に設けられた複数の電子放出素子と、

前記第2基板内に設けられたコレクタ電極と、

前記コレクタ電極上に形成された蛍光体層と、からなる 電子放出表示装置であって、

前記電子放出素子の各々は、金属又は半導体からなる電 子供給層、前記電子供給層上に形成された絶縁体層及び 前記絶縁体層上に形成された金属薄膜電極からなり、 前記金属薄膜電極及び前記絶縁体層の少なくとも一方は 前記金属薄膜電極の仕事関数より低い仕事関数の元素を 含む領域を有することを特徴とする電子放出表示装置。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、電子放出素子及び これを用いた電子放出表示装置に関する。

[0002]

【従来の技術】従来から電界電子放出表示装置のFED (field emission display) が、陰極の加熱を必要とし ない冷陰極の電子放出源のアレイを備えた平面形発光デ ィスプレイとして知られている。例えば、spindt形冷陰 極を用いたFEDの発光原理は、冷陰極アレイが異なる もののCRT (cathode ray tube) と同様に、陰極から 離間したゲート電極により電子を真空中に引出し、透明 陽極に塗布された蛍光体に衝突させて、発光させるもの である。

【0003】しかしながら、この電界放出源は、微細な spindt型冷陰極の製造工程が複雑で、その工程数が多い ので、製造歩留りが低いといった問題がある。また、面 50 と、前記第1基板に設けられた複数の電子放出素子と、

電子源として金属-絶縁-金属(MIM)構造の電子放 出素子がある。このM I M構造の電子放出素子は、基板 上に陰極としてのA1層、膜厚10nm程度のA12O3 絶縁体層、膜厚10nm程度の陽極としてのAu層を順 に形成した構造を有するものがある。これを真空中で対 向電極の下に配置して下部AI層と上部Au層の間に電 圧を印加するとともに対向電極に加速電圧を印加する と、電子の一部が上部Au層を飛び出し対向電極に達す る。しかしながら、M I M構造の電子放出素子を用いて もまだ放出電子の量は十分とはいえない。

2

【0004】これを改善するために、従来のAl2O3絶 縁体層の膜厚を数 n m程度薄膜化したり、極薄膜のA 1 203絶縁体層の膜質及びA1203絶縁体層と上部Au層 の界面を、より均一化することが必要であると考えられ ている。例えば、特開平7-65710号に記載の発明 のように、絶縁体層のさらなる薄膜化及び均一化のため に陽極酸化法を用いて、化成電流を制御することにより 電子放出特性を向上させる試みがなされている。

【0005】しかしながら、このような方法で製造され たMIM構造の電子放出素子でも、まだ放出電流は1× 10-5A/cm²程度で、放出電流比は1×10-3程度に すぎない。

[0006]

【発明が解決しようとする課題】本発明は、以上の事情 に鑑みてなされたものであり、低い電圧で安定して電子 放出することのできる電子放出効率の高い電子放出素子 及びこれを用いた電子放出表示装置を提供することを目 的とする。

[0007]

【課題を解決するための手段】本発明の電子放出素子 は、金属又は半導体からなる電子供給層、前記電子供給 層上に形成された絶縁体層及び前記絶縁体層上に形成さ れた金属薄膜電極からなり、前記電子供給層及び前記金 属薄膜電極間に電界を印加し電子を放出する電子放出素 子であって、前記金属薄膜電極及び前記絶縁体層の少な くとも一方は前記金属薄膜電極の仕事関数より低い仕事 関数の元素を含む領域を有することを特徴とする。

【0008】本発明の電子放出素子においては、前記領 域は前記金属薄膜電極及び前記絶縁体層の間に設けられ 40 た中間層であることを特徴とする。本発明の電子放出素 子においては、前記領域は前記金属薄膜電極の電子放出 個の表面に設けられた電子放出層であることを特徴とす る。本発明の電子放出素子においては、前記領域は前記 金属薄膜電極内部に分散されて設けられたことを特徴と する。

【0009】本発明の電子放出素子においては、前記領 域は前記絶縁体層内部に分散されて設けられたことを特 **敬とする。また、本発明の電子放出素子を用いた表示装** 置は、真空空間を挟み対向する一対の第1及び第2基板 前記第2基板内に設けられたコレクタ電極と、前記コレ クタ電極上に形成された蛍光体層と、からなる電子放出 表示装置であって、前記電子放出素子の各々は、金属又 は半導体からなる電子供給層、前記電子供給層上に形成 された絶縁体層及び前記絶縁体層上に形成された金属薄 膜電極からなり、前記金属薄膜電極及び前記絶縁体層の 少なくとも一方は前記金属薄膜電極の仕事関数より低い 仕事関数の元素を含む領域を有することを特徴とする。 【0010】以上の構成により、本発明の電子放出素子 は、低い電圧でも安定して電子放出することができるの で、例えば表示素子に本発明の電子放出素子を用いた場 合、安定して高輝度が得られ、駆動電流の消費及び素子 の発熱を抑制でき、さらに駆動回路への負担を低減でき る。本発明の電子放出素子では、絶縁体層は厚い膜厚を 有するのでスルーホールが発生しにくいので製造歩留ま りが向上する。

【0011】さらに、本発明の電子放出素子は、画素バルブの発光源、電子顕微鏡の電子放出源、真空ミクロエレクトロニクス素子などの高速素子に応用でき、さらに面状又は点状の電子放出ダイオードとして、赤外線又は 20可視光又は紫外線の電磁波を放出する発光ダイオード又はレーザダイオードとして動作可能である。

[0012]

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施例を図面を参 照しつつ説明する。

(合金中間層を有する電子放出素子) 図1に示すように、本発明の電子放出素子は、素子基板10上に例えばA1からなるオーミック電極11を形成し、さらに金属又はSiなどの半導体からなる電子供給層12、SiO2などからなる絶縁体層13及び真空空間に面するAuなどの金属薄膜電極15からなり、さらに絶縁体層13と金属薄膜15との間にA1-Li合金などの中間層14が設けられて構成される。この電子放出素子の対向する一対の第1及び第2基板10、1は真空空間を挟んで保持される。第2基板1の内面にはコレクタ電極2と蛍光体層3R,G,Bとが設けられる。

【0013】電子放出索子に用いられる金属薄膜電極15の抵抗は低いものが選ばれるが、Au、Ag、Al、Cuなどの金属は仕事関数が4(eV)以上と高いものである。中間層14は、金属薄膜電極15の仕事関数より低い材料が選ばれる。絶縁体層13は誘電体からなり50nm以上の極めて厚い膜厚を有するものである。電子放出案子は、表面の金属薄膜電極15を正電位Vdとし裏面オーミック電極11を接地電位としたダイオードである。オーミック電極11と金属薄膜電極15との間に電圧Vdを印加し電子供給層12に電子を注入すると、ダイオード電流Idが流れ、絶縁体層13は高抵抗であるので、印加電界の大部分は絶縁体層13にかかる。電子は、金属薄膜電極15側に向けて絶縁体層13内を移動する。金属薄膜電極15何近に達した電子は、

そこで強電界により一部は中間層14と金属薄膜電極1 5をトンネルし、外部の真空中に放出される。

4

【0014】このトンネル効果によって薄膜電極15から放出された電子e(放出電流Ie)は、対向したコレクタ電極(透明電極)2に印加された高い加速電圧Vcによって加速され、コレクタ電極2に集められる。コレクタ電極に蛍光体3が塗布されていれば対応する可視光を発光させる。電子放出素子の電子供給層の材料としてはSiが特に有効であるが、ゲルマニウム(Ge)、炭化シリコン(SiC)、ヒ化ガリウム(GaAs)、リン化インジウム(InP)、セレン化カドミウム(CdSe)など、IV族、III-V族、II-VI族などの単体半導体及び化合物半導体が、用いられ得る。

【0015】又は、電子供給材料としてAI, Au, Ag, Cuなどの金属でも有効であるが、Sc, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Ga, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Cd, Ln, Sn, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Tl, Pb, La, Ce, Pr, Nd, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Luなども用いられ得る。

【0016】絶縁体層の誘電体材料としては酸化珪素S iOx、(xは原子比を示す)が特に有効であるが、L iOr, LiNr, NaOr, KOr, RbOr, SsOr, BeOr, MgOr, MgNr, CaOr, CaNr, Sr Or, BaOr, ScOr, YOr, YNr, LaOr, La Nr, CeOr, PrOr, NdOr, SmOr, EuOr, GdO₁, TbO₁, DyO₁, HoO₂, ErO₂, Tm Or, YbOr, LuOr, TbOr, DyOr, HoOr, ErOx, TmOx, YbOx, LuOx, TiOx, Ti Nx, ZrOx, ZrNx, HfOx, HfNx, ThOx, VOz, VNz, NbOz, NbNz, TaOz, TaNz, CrOz, CrNz, MoOz, MoNz, WOz, WNz, MnOz, ReOz, FeOz, FeNz, RuOz, Os Ox, CoOx, RhOx, IrOx, NiOx, PdOx, Ptor, Cuor, CuNr, Agor, Auor, Zn Or, CdOr, HgOr, BOr, BNr, AlOr, Al Nr. GaOr, GaNr, InOr, TiOr, TiNr, SiN₁, GeO₁, SnO₁, PbO₁, PO₁, PN₁, AsO₁, SbO₁, SeO₁, TeO₁などの金属酸化物 又は金属窒化物でもよい。

【0017】また、LiAlO2、Li2SiO3、Li2 TiO3、Na2Al22O34、NaFeO2、Na4SiO 4、K2SiO3、K2TiO3、K2WO4、Rb2Cr O4、CS2CrO4、MgAl2O4、MgFe2O4、M gTiO3、CaTiO3、CaWO4、CaZrO3、S rFe12O19、SrTiO3、SrZrO3、BaA12O 4、BaFe12O19、BaTiO3、Y3Al5O12、Y3 Fe5O12、LaFeO3、La3Fe5O12、La2Ti2 50 O7、CeSnO4、CeTiO4、Sm3Fe5O12、E

uFeO3, Eu3Fe5O12, GdFeO3, Gd3Fe5 O12, DyFeO3, Dy3Fe5O12, HoFeO3, H 03Fe5O12, ErFeO3, Er3Fe5O12, Tm3F e5O12, LuFeO3, Lu3Fe5O12, NiTi O3, A12TiO3, FeTiO3, BaZrO3, Li ZrO3, MgZrO3, HfTiO4, NH4VO3, A gVO3, LiVO3, BaNb2O6, NaNbO3, S rNb2O6, KTaO3, NaTaO3, SrTa2O6, CuCr₂O₄, Ag₂CrO₄, BaCrO₄, K₂MoO 4. Na2MoO4, NiMoO4, BaWO4, Na2WO 4, SrWO4, MnCr2O4, MnFe2O4, MnTi O₃, MnWO₄, CoFe₂O₄, NnFe₂O₄, FeW O4, CoMoO4, CoTiO3, CoWO4, NiFe 2O4, NiWO4, CuFe2O4, CuMoO4, CuT iO₃, CuWO₄, Ag₂MoO₄, Ag₂WO₄, ZnA 12O4, ZnMoO4, ZnWO4, CdSnO3, Cd TiO3, CdMoO4, CdWO4, NaAlO2, Mg Al₂O₄, SrAl₂O₄, Gd₃Ga₅O₁₂, InFeO 3, MgIn2O4, Al2TiO5, FeTiO3, MgT iO₃, Na₂SiO₃, CaSiO₃, ZrSiO₄, K₂ 20 GeO3, Li2GeO3, Na2GeO3, Bi2Sn 3O9, MgSnO3, SrSnO3, PbSiO3, Pb MoO₄, PbTiO₃, SnO₂-Sb₂O₃, CuSe O4, Na₂SeO₃, ZnSeO₃, K₂TeO₃, K₂T eO4, Na2TeO3, Na2TeO4などの金属複合酸 化物、FeS, Al2S3, MgS, ZnSなどの硫化 物、LiF,MgF2,SmF3などのフッ化物、HgC 1, FeCl2, CrCl3などの塩化物、AgBr, C uBr, MnBr2などの臭化物、PbI2, CuI, F e I2などのヨウ化物、又は、SiAlONなどの金属 酸化窒化物でも絶縁体層の誘電体材料として有効であ

5

【0018】さらに、絶縁体層の誘電体材料としてダイ ヤモンド,フラーレン(C2n)などの炭素、或いは、Al 4C3, B4C, CaC2, Cr3C2, Mo2C, MoC, NbC, SiC, TaC, T iC, VC, Wc, WC, ZrCなどの金属炭化物も有効である。 なお、フラーレン(C2n)は炭素原子だけからなりC60に 代表される球面篭状分子でC32~C960などがあり、ま た、上式中、On、Naのxは原子比を表す。以下、同じ。 【0019】絶縁体層の厚さは、50mm以上、好まし くは 100~1 µmさらに好ましくは100~ 700 nm程度 である。電子放出側の金属薄膜電極15の材料としては Pt, Au, W, Ru, Irなどの金属が有効である が、Al, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Y, Zr, Nb, Mo, T c, Rh, Pd, Ag, Cd, Ln, Sn, Ta, R e, Os, Tl, Pb, La, Ce, Pr, Nd, P m, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, T m, Yb, Luなども用いられ得る。

設けられる中間層14の材料は、例えば、Ag, Al, Au, Ba, C, Ca, Cd, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mo, Na, Nb, Ni, Pb, Pt, Sb, S i, Sn, Sr, Ta, Ti, Th, W, Zr, Zn, などの金属、Al-Li, In-Li, Mg-Sr, A 1-Sr, Th-Wなどの合金、BaO, SrO, Th O2などの酸化物、BaSrO2などの複合酸化物、La B6, CaB6, SrB6, などのホウ化物、ZrCなど の炭化物、またはITO (InO2-SnO2)などの導 電性材料である。ここで、中間層14の材料を決定する に際しては、金属薄膜電極15の仕事関数より低いもの が選ばれる。

【0021】素子基板10の材質はガラスの他に、A1 2O3, Si3N4、BN等のセラミックスでも良い。また これらの製法としては、スパッタリング法が特に有効で あるが、真空蒸着法、CVD(chemical vapor deposit ion) 法、レーザアプレイション法、MBE (molecular beam epitaxy) 法、イオンビームスパッタリング法で も有効である。

【0022】具体的に、本発明の電子放出素子を作製し 特性を調べた。AIオーミック電極をスパッタリング法 により膜厚 300 n mで形成したガラス基板である素子基 板10の電極表面に、シリコン(Si)の電子供給層1 2をスパッタリング法により膜厚5000nmで形成した。 かかるSi基板を多数用意した。

【0023】次に、スパッタリング法により、かかるS i 基板の電子供給層13上に膜厚を0~500nmに変化 させてSiO2の絶縁体層13を成膜し、かかるSiO2 絶縁体基板を多数用意した。SiOz絶縁体層13は、 スパッタリング法をとおして、Ar, Kr, Xeあるい はそれらの混合ガス、又はこれらの希ガスを主成分とし O2, N2などを混入した混合ガスを用いてガス圧 0.1~ 100mTorr好ましくは0.1~20mTorr、成膜レート 0.1 ~1000nm/min好ましくは 0.5~ 100nm/minのスパッタ条 件で成膜されている。スパッタリング装置のターゲット やスパック条件を適宜変えることにより、絶縁体層13 の単層又は多層、アモルファス相、粒径、原子比は制御 され得る。

【0024】実施例のSiO2絶縁体層13について、 X線回折法で分析したところアモルファス相によるハロ 一強度 I aが観測された。 このことから絶縁体層のS i O2はアモルファス相であると推定できる。最後に、各 基板のアモルファスSiO₂層の表面上にAl-Li合 金をスパッタリング法などにより10~ 100mmの厚さ に成膜した後、Auの金属薄膜電極15を膜厚10nm でスパッタリング法で成膜し、素子基板を多数作成し た。

【0025】一方、透明ガラス基板1の内面にITOコ レクタ電極2が形成されたものや、各コレクタ電極上 【0020】絶縁体層13と金属薄膜電極15との間に 50 に、R,G,Bに対応する蛍光体からなる蛍光体層3を

常法により形成した透明基板を作成した。これら素子基板及び透明基板を、金属薄膜電極15及びコレクタ電極2が向かい合うように平行に10mm離間してスペーサにより保持し、間隙を10-7Torr又は10-5Paの真空になし、電子放出素子を組立て、作製した。

【0026】その後、多数の得られた素子について各SiO2層膜厚に対応したダイオード電流Id及び放出電流Ieを測定した。この結果、200V以下の電圧を加えることにより、SiO2層膜厚50nm以上で1×10-6A/cm²以上の放出電流、1×10-3以上の電子放出効率が、膜厚300nm以上で最大放出電流1×10-3A/cm²、最大放出効率1×10-1程度が得られた。よって、膜厚50nm以上好ましくは、100nm以上のSiO2誘電体層を有する素子から得られることが判明した。

【0027】また、蛍光体を塗布したコレクタ電極2及び金属薄膜電極15の間に約4kVの電圧を印加した状態では、SiO2層膜厚50nm以上の素子で薄膜電極に対応する形の均一な蛍光パターンが観測された。このことは、アモルファスSiO2層からの電子放出が均一であり、直線性の高いことを示し、電子放出ダイオードとして、赤外線又は可視光又は紫外線の電磁波を放出する発光ダイオード又はレーザダイオードとして動作可能であることを示している。

【0028】スパッタリングで成膜した絶縁体層の表面をSEMで観察したところ、20nm程度の粒塊からなることを特徴としていることが判った。50nm以上の膜厚を有しながらトンネル電流が流れるといった特異な現象はこの特徴に起因すると考えられる。すなわち、図2に示すように、SiO2は本来絶縁体であるが、粒塊あるいは、その近傍に発生しやすい結晶欠陥や不純物などによりポテンシャルの低いバンドが多数現れる。電子はこのポテンシャルの低いバンドを介し次々にトンネリングし、結果として50nm以上の膜厚をもトンネルするのであると推定される。

【0029】このように、絶縁体層13の膜厚を50nm以上とすることで、スルーホールが発生しにくく、製造歩留まりが向上する。電子放出素子の放出電流は1×10-6A/cm²を越え1×10-3A/cm²程度であり、放出電流比は1×10-1が得られるので、この電子放出素子を表示装置に用いた場合、高輝度で駆動電流の消費及び発熱を抑制でき、さらに駆動回路への負担を低減できる。

(電子放出素子における低仕事関数の元素又は化合物を含む領域)発明者は、上記中間層における低仕事関数の元素又は化合物を含む領域に着目し、電子放出素子の機能の改善、電子放出特性向上、安定性向上を課題として、上記領域の条件を変えて多くの他の素子を作成し、測定したところ、金属薄膜電極、絶縁体層及び電子供給層を順に積層した素子の安定した電子放出を達成するた 50 204, BaTm2 Qa, Yb2 Qa, BeYb2 Qa, MgYb2 Qa, CaYb2 Qa, Sr Yb2 Qa, BaYb2 Qa, MgYb2 Qa, CaYb2 Qa, Sr Yb2 Qa, BaYb2 Qa, MgYb2 Qa, CaYb2 Qa, Sr Yb2 Qa, BaYb2 Qa, MgYb2 Qa, CaYb2 Qa, Sr Yb2 Qa, BaYb2 Qa, MgYb2 Qa, CaYb2 Qa, Sr Yb2 Qa, BaYb2 Qa, MgYb2 Qa, CaYb2 Qa, Sr Yb2 Qa, BaYb2 Qa, MgYb2 Qa, CaYb2 Qa, Sr Yb2 Qa, BaYb2 Qa, MgYb2 Qa, MgYb2 Qa, CaYb2 Qa, Sr Yb2 Qa, BaYb2 Qa, MgYb2 Qa, CaYb2 Qa, Sr Yb2 Qa, BaYb2 Qa, MgYb2 Qa, CaYb2 Qa, Sr Yb2 Qa, BaYb2 Qa, MgYb2 Qa, CaYb2 Qa, Sr Yb2 Qa, BaYb2 Qa, BaYb2 Qa, MgYb2 Qa, CaYb2 Qa, Sr Yb2 Qa, BaYb2 Qa, BaYb2 Qa, MgYb2 Qa, CaYb2 Qa, Sr Yb2 Qa, BaYb2 Qa, BaYb2 Qa, MgYb2 Qa, CaYb2 Qa, Sr Yb2 Qa, BaYb2 Qa, BaYb2 Qa, BaYb2 Qa, BaYb2 Qa, MgYb2 Qa, CaYb2 Qa, Sr Yb2 Qa, BaYb2 Qa

めには、金属薄膜電極上若しくは中に、又はこれと絶縁体層との界面、或いは、絶縁体層中に、仕事関数の低い、I族(アルカリ金属)やII族(アルカリ土類金属)やランタノイド系(希土類)の元素又はそれらの化合物からなる領域を設けるべき、ことを知見した。金属薄膜電極と絶縁体層との界面に設ける場合は上記実施例の場合である。

Я

【0030】I族、II族及びランタノイド系の元素は他の元素に較べて仕事関数が低いので、上記領域として用いる。これらを、以下に元素記号(仕事関数)としてより具体的に示す。I族は、Li(2.39), Na(2.27), K(2.15), Rb(2.13), Cs(1.89)である。II族は、Be(3.37), Mg(3.46), Ca(2.76), Sr(2.35), Ba(2.29)である。

【0031】ランタノイド系は、La(3.5), Ce (2.7), Pr (2.7), Nd (3.1), Pm, Sm (2.7), Eu (2.5), Gd (2.7), T b(2.6), Dy(2.2), Ho(2.3), Er (2.4), Tm, Yb, Lu (3.3) である。本発 明における低仕事関数の元素又は化合物は、以上の元 素、単体又は少なくとも1つ以上の元素を含む化合物、 例えば、Ia族では、LiO2, LiI, Li2SiO3, Li2TiO3, N a2O, NaI, NaFeO2, Na4SiO4, K2O, KI, K2TiO3, K2W O4, Rb2O, RbBr, Rb2CrO4, Cs2O, CsBr, CsCrO4であ り、IIa族では、BeO, , BeY2O4, BeNb2O4, BeIn2O4, Be Ta_2O_6 , MgO, Mg₂Ag, MgY₂O₄, MgNb₂O₄, MgIn₂O₄, MgTa₂ Os. CaO. Ca2Cu, CaY2O4, CaNb2O4, CaIn2O6, CaTa 206, SrO, SrS, SrY204, SrNb206, SrIn204, SrTa206, BaO, BaTiO3, BaY2O4, BaNb2O4, BaIn2O6, BaTa2O6であ り、ランタノイド系では、La2O3, BeLa2O4, MgLa2O4, C aLa204, SrLa204, BaLa204, Ce203, BeCe204, MgCe 204, CaCe204, SrCe204, BaCe204, Pr203, BePr204, Mg Pr2O4, CaPr2O4, SrPr2O4, BaPr2O4, Nd2O3, BeNd2O4, $MgNd_2O_4$, $CaNd_2O_4$, $SrNd_2O_4$, $BaNd_2O_4$, Sm_2O_3 , BeSm $_2\mathrm{O}_4$, MgSm2 O_4 , CaSm2 O_4 , SrSm2 O_4 , BaSm2 O_4 , Eu2 O_3 , Be Eu_2O_4 , $MgEu_2O_4$, $CaEu_2O_4$, $SrEu_2O_4$, $BaEu_2O_4$, Gd_2O_3 , BeGd2O4, MgGd2O4, CaGd2O4, SrGd2O4, BaGd2O4, Tb 203, BeTb₂O₄, MgTb₂O₄, CaTb₂O₄, SrTb₂O₄, BaTb₂O₄, Dy₂O₃, BeDy₂O₄, MgDy₂O₄, CaDy₂O₄, SrDy₂O₄, BaDy 204, Ho2O3, BeHo2O4, MgHo2O4, Callo2O4, SrHo2O4, Ba Ho2O4, Er2O3, BeEr2O4, MgEr2O4, CaEr2O4, SrEr2O4, BaEr₂O₄, Tm₂O₃, BeTm₂O₄, MgTm₂O₄, CaTm₂O₄, SrTm 204, BaTm204, Yb203, BeYb204, MgYb204, CaYb204, Sr Yb2O4, BaYb2O4, Lu2O3, BeLu2O4, MgLu2O4, CaLu2O4, SrLu₂O₄, BaLu₂O₄である。ただし、この場合の化合物と は、酸化物、窒化物、複合酸化物、合金、塩、無機化合 物の全てを含める。また、化合物の仕事関数は仕事関数 の低い方の元素によって決定されるので化合物でも良

仕事関数の元素又は化合物も含める。

(合金中間層を有する電子放出素子の他の実施例) 低仕 事関数の元素又は化合物の領域を、金属薄膜電極と絶縁 体層の間に中間層として積層する。この場合、中間層は I族、II族又はそれの合金となっている。中間層は化合 物として補強され、層もアイランド状で積層可能であ り、絶縁体層から金属薄膜電極への電子の移動を円滑に する働きをなす。

【0032】中間層成膜方法としては、一例としてスパ ッタリングが有効である。スパッタリングガスにはA r. Kr, Xeなどを用い、ガス圧は1~20mTor rの間が望ましい。スパッタリングレートは0.1~1 Onn/secとし、成膜時間により膜厚を制御する。この場 合できた中間層を分析すると島状に成長しており、層状 になっていない事もあるが、それでも十分な効果が得ら ns.

【0033】具体的に中間層素子の他の実施例として、 低仕事関数材料をTb4O7とし及び中間層成膜時のスパ ッタリング条件を変えた以外は、上記実施例同様に電子 放出素子を組立て、作製した。この時のTb4O7中間層 20 の平均膜厚は1nmである。成膜条件はArガス圧5m Torr, 成膜レート 0.5nm/secで成膜時間が2秒であ る。 その後、多数の得られた素子について各SiO2 層膜厚に対応したダイオード電流 I d及び放出電流 I e を測定した。

【0034】図3及び図4は、作製した電子放出素子に 駆動電圧Vdを0~100Vで印加したときのSiO2 層膜厚に対する、各膜厚における最大の放出電流Ieの 関係並びに最大の電子放出効率(Ie/Id)の関係を 示す。図3及び図4から明らかなように、膜厚50nm 30 から有効な放出電流 I e 及び効率が、S i O2層膜厚4 00~700nmの素子で最大放出電流1×10⁻³A/ c㎡、最大放出効率1×10-1程度が得られた。

【0035】図5は、中間層14がある場合(A)と中 間層14がない場合(B)について、放出電流 I eと駆 動電圧Vdとの関係を示したものである。 図5において 中間層を設けない以外は、上記実施例同様に電子放出素 子を組立て、作製した比較例の放出電流Ieと駆動電圧 Vdとの関係をも示してある。比較例の曲線Bのよう に、放出電流が発生するために必要な印加電圧V d は約 70V以上であるのに対し、中間層を設けた場合、曲線 Aのように、印加電圧V dは約55V程度という低い電 圧で放出電流が発生する。

(最表面に電子放出層を有する電子放出素子)図6は、 最表面に電子放出層を有する実施例の電子放出素子の概 略部分拡大断面図である。この実施例においては、図1 に示す素子の中間層14に代えて、上記領域を、金属薄 膜電極15の上最表面 (真空空間に面する) に10 n m 以下の膜厚で電子放出層14 aとして積層する。この場 合、電子放出層は、膜というよりもむしろ島状に分散し 50 にドーパントとして分散させる。この場合、領域14b

ている状態である。電子放出層14aにより表面のポテ ンシャル障壁を低くすることができる。

【0036】電子放出層14aに仕事関数が低い層を用 いて、その下層に金属薄膜電極15を用い、その下層に 絶縁体層13がある構造の場合、I族、II族、ランタノ イド系又はそれらの化合物の膜厚は10 nm以下が望ま しい。それ以上であると電子が散乱され、エネルギーを 失い、結果として放出電流が下がるからである。電子放 出層14aの成膜方法としては、一例としてスパッタリ ングがある。このときのスパッタリングガスにはAr, Kr, Xeなどを用い、ガス圧は1~20mTの間が望 ましい。スパッタリングレートは 0.1~1 0 mm/secと し、成膜時間により膜厚を制御する。この場合できた膜 を分析すると島状に成長しており、層状になっていない 事もあるが、それでも効果としては十分に得られる。他 の成膜法として、真空蒸着法も同等に有効で、他、CV Dレーザアブレイション、MBE、イオンビームスパッ 夕でも有効である。

【0037】具体的に図6の電子放出素子として、低仕 事関数材料をTb4O7とし及び成膜時のスパッタリング 条件を変えた以外は、上記実施例同様に電子放出素子を 組立て、作製した。この時のTb4O7の平均膜厚は1n mである。成膜条件はArガス圧5mT,レート 0.5nm /secで成膜時間が2秒である。多数の得られた素子につ いて各SiO2層膜厚に対応したダイオード電流Id及 び放出電流Ieを測定した。

【0038】図7及び図8は、作製した電子放出素子に 駆動電圧Vdを0~100Vで印加したときのSiOュ 層膜厚に対する、各膜厚における最大の放出電流 I e の 関係並びに最大の電子放出効率(Ie/Id)の関係を 示す。 図7及び図8から明らかなように、 膜厚50 nm から有効な放出電流Ie及び効率が、SiO2層膜厚4 00~700nmの素子で最大放出電流1×10⁻³A/ cm2、最大放出効率1×10-1程度が得られた。

【0039】図9は、電子放出層がある場合(A)と電 子放出層がない場合(B)について、放出電流Ieと駆 動電圧Vdとの関係を示したものである。 図9において 電子放出層を設けない以外は、上記実施例同様に電子放 出素子を組立て、作製した比較例の放出電流Ieと駆動 電圧Vdとの関係をも示してある。比較例の曲線Bのよ うに、放出電流が発生するために必要な印加電圧Vdは 約70V以上であるのに対し、中間層を設けた場合、曲 線Aのように、印加電圧Vdは約50Vという低い電圧 で放出電流が発生する。

(薄膜電極内部に上記領域を有する電子放出素子)図1 0は、薄膜電極内部に上記領域を有する実施例の電子放 出素子の概略部分拡大断面図である。この実施例におい ては、図1に示す素子の中間層14に代えて、上記領域 14bである低仕事関数の物質を、金属薄膜電極15中

は、表面のポテンシャル障壁を低くするとともに、絶縁 体層から金属薄膜電極への電子の移動を円滑にする働き も兼ねる。

11

【0040】絶縁体層13上に形成された金属薄膜電極15内部に仕事関数の低い材料14bを分散させる電子放出素子においては、金属薄膜電極母材15は一定の面積に均一電界をかける層薄膜であり、そのためには10-3Ωcm以下の電気抵抗率が必要である。よってその材料としては、Al, Au, Pt, Cu, Pd, Ag, Ni, W, Ir, Fe, Co, Tiなどの電気抵抗率が、10-6Ωcm代の低抵抗の金属を主成分として、そこに仕事関数の低い上記材料14bを混ぜることになる。混合比としては、混合する材料の電気抵抗率にもより、一様に上限を決められないが、混合物にしたときに、先の10-3Ωcm以下となることが条件となる。

【0041】上記領域14bを内包する金属薄膜電極15の成膜方法の一例としてスパッタリング法がある。この場合あらかじめ上記混合物のターゲットを用いる方法や、主成分のターゲットの一部に混合させる材料を配置させた複合ターゲットを用いる方法、あるいは主成分の20ターゲットと混合させる材料のターゲットを別に用意し2元スパッタ(コスパッタ)により混合物を作る方法などがあり、いずれも有効である。

【0042】具体的に図10の電子放出素子として、Auを主成分とし低仕事関数材料をTb4O7とし及び成膜時のスパッタリング条件を変えた以外は、上記実施例と同様である領域14bを内包する金属薄膜電極15からなる電子放出素子を組立て、作製した。スパッタリングはコスパッタ法で、金属薄膜電極の電気抵抗率は2×10-5Ωcmであった。

【0043】その後、多数の得られた素子について各SiO2層膜厚に対応したダイオード電流Id及び放出電流Ieを測定した。図11及び図12は、作製した電子放出素子に駆動電圧Vdを0~100Vで印加したときのSiO2層膜厚に対する、各膜厚における最大の放出電流Ieの関係並びに最大の電子放出効率(Ie/Id)の関係を示す。図11及び図12から明らかなように、膜厚50nmから有効な放出電流Ie及び効率が、SiO2層膜厚400~700nmの素子で最大放出電流1×10-3A/cm²以上、最大放出効率1×10-1以上が得られた。

【0044】図13は、仕事関数の低いドーパント即ち上記領域を分散させて金属薄膜電極に設けた電子放出素子の場合(A)とそれがない場合(B)について、放出電流Ieと駆動電圧Vdとの関係を示したものである。図13おいて仕事関数の低い物質を金属薄膜電極にドープしない以外は、上記実施例同様に電子放出素子を組立て、作製した比較例の放出電流Ieと駆動電圧Vdとの関係をも示してある。比較例の曲線Bのように、放出電流が発生するために必要な印加電圧Vdは約70V以上50

であるのに対し、中間層を設けた場合、曲線Aのように、印加電圧Vdは約50Vという低い電圧で放出電流が発生する。

【0045】図14と図15は、仕事関数の低いドーパントの分散がある場合とない場合の放出電流の時間変動をそれぞれ表している。図14のように仕事関数の低いドーパントの分散がある場合は、図15の仕事関数の低いドーパントがない場合と比べて放出電流の時間変動は非常に小さく、放出電流が安定していることがわかる。このことは、仕事関数の低いドーパント即ち上記領域を分散させて金属薄膜電極に設けることにより、印加電圧Vdによって電子供給層からの電子は金属薄膜電極を容易に通過できるので、仕事関数の低いドーパントがない場合に比べて多くの電子を安定して金属薄膜電極に到達させることができるからであると推察される。

【0046】図16は、実施例の仕事関数の低いドーパントを金属薄膜電極に分散させて設けた電子放出素子のダイオード電流 I dと駆動電圧V dとの関係を放出電流 I e の変化と共に示したものである。図16おいてダイオード電流 I dの変化はヒステリシス特性を有することが分る。放出電流開始の駆動電圧から電圧降下が生じ、良好に放出電流が上昇することが分る。

(絶縁体層内部に上記領域を有する電子放出素子)図17は、絶縁体層内部に上記領域を有する実施例の電子放出素子の概略部分拡大断面図である。この実施例においては、図1に示す素子の中間層14に代えて、領域14cである低仕事関数の物質を、絶縁体層13中にドーパントとして分散させる。この場合も、絶縁体層13から金属薄膜電極15への電子の移動を円滑にする働きをなす。低仕事関数の物質14cを絶縁体層13の金属薄膜電極15に近い方に高くなる密度勾配を設けて分散させてもよい。

【0047】この絶縁体層13に低仕事関数の物質14 cを混合する場合の絶縁体層の成膜法は、上記の図10 に示す素子の場合と同様である。このように、金属薄膜 電極、絶縁体層及び電子供給層を積層した本発明の電子 放出素子においては、金属薄膜電極上若しくは中に、又 はこれと絶縁体層との界面、或いは、絶縁体層中に、仕 事関数の低い、I族やII族やランタノイド系(希土類) 40 の元素又はそれらの化合物からなる領域を設けることに より、低い電圧でかつ安定した放出電流を得ることがで きる。

【0048】図18に実施例の電子放出表示装置を示す。実施例は、一対の透明基板1及び素子基板10からなり、基板は真空空間4を挟み互いに対向している。図示する電子放出表示装置において、表示面である透明ガラス基板1すなわち透明基板の内面(背面板10と対向する面)には、例えばインジウム錫酸化物(いわゆるITO)、酸化錫(SnO)、酸化亜鉛(ZnO)などからなる透明なコレクタ電極2の複数が互いに平行に形成

. . . .

されている。また、コレクタ電極2は一体的に形成され ていてもよい。放出電子を捕獲する透明コレクタ電極群 は、カラーディスプレイパネルとするために赤、緑、青 のR, G, B色信号に応じて3本1組となっており、そ れぞれに電圧が印加される。よって、3本のコレクタ電 極2の上には、R. G. Bに対応する蛍光体からなる蛍 光体層 3 R. 3 G. 3 Bが真空空間 4 に面するように、 それぞれ形成されている。

【0049】一方、真空空間4を挟み透明ガラス基板1 に対向するガラス等からなる素子基板10すなわち素子 10 基板内面 (透明ガラス基板1と対向する面) にはインシ ュレータ層18を介してそれぞれ平行に伸長する複数の オーミック電極11が形成されている。 インシュレータ 層18は、SiO2, SiNx, Al2O3, AlNなど の絶縁体からなり、素子基板10から素子への悪影響 (アルカリ成分などに不純物の溶出や、基板面の凹凸な ど)を防ぐ働きをなす。オーミック電極の上に上記実施 例の電子放出素子Sの複数が形成され、隣接する金属薄 膜電極を電気的に接続しその一部上に、オーミック電極 に垂直に伸長して架設され、それぞれが平行に伸長する 20 複数のバス電極16が設けられている。電子放出素子S はオーミック電極上に順に形成された電子供給層12、 絶縁体層13及び金属薄膜電極15からなる。そして、 図示しないが、金属薄膜電極15上には上記電子放出層 が、又は、金属薄膜電極15内部には上記ドーパント領 域が、又は、金属薄膜電極15と絶縁体層13との間に は上記中間層が、又は、絶縁体層13内部には上記ドー パント領域が、設けられている。金属薄膜電極15は真 空空間4に面する。また、金属薄膜電極15の表面を複 数の電子放出領域に区画するため、開口を有した第2絶 30 縁体層17が成膜される。この第2絶縁体層17はバス 電極16を覆うことで不要な短絡を防止する。

【0050】オーミック電極11の材料としては、A u, Pt, A1, W等の一般にICの配線に用いられる 材料で、各素子にほぼ同電流を供給する均一な厚さであ る。電子供給層12の材質は、シリコン(Si)が挙げ られるが、本発明の電子供給層はシリコンに限られたも のではなく他の半導体又は金属であり、アモルファス、 多結晶、単結晶のいずれでも良い。

【0051】薄膜電極15の材質は、電子放出の原理か 40 ら仕事関数

が小さい材料で、薄い程良い。電子放出効 率を高くするために、薄膜電極15の材質は周期律表の I族、II族の金属が良く、たとえばCs, Rb, Li, Sr. Mg. Ba, Ca等が有効で、更に、それらの合 金であっても良い。また、薄膜電極15の材質は極薄化 の面では、導電性が高く化学的に安定な金属が良く、た とえばAu, Pt, Lu, Ag, Cuの単体又はこれら の合金等が望ましい。また、これらの金属に、上記仕事 関数の小さい金属をコート、あるいはドープしても有効 である。

14

【0052】バス電極16の材料としては、Au, P t, A1等の一般にICの配線に用いられる物で良く、 各素子にほぼ同電位を供給可能ならしめるに足る厚さ で、 0.1~50 μmが適当である。また、本発明の表示 装置の駆動方式としては単純マトリクス方式またはアク ティブマトリクス方式が適用できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明による薄膜電極及び絶縁体層間の中間 層を有する実施例の電子放出素子の概略断面図である。

【図2】 本発明による電子放出素子の動作を説明する 動作説明図である。

【図3】 本発明による他の実施例の電子放出表示装置 における電子放出電流のSiO2層膜厚依存性を示すグ ラフである。

【図4】 本発明による他の実施例の電子放出表示素子 における電子放出効率のSiO2層膜厚依存性を示すグ ラフである。

【図5】 本発明による他の実施例の電子放出素子にお ける印加駆動電圧Vdと電子放出電流の関係を示すグラ フである。

【図6】 最表面に電子放出層を有する実施例の電子放 出素子の概略部分拡大断面図である。

【図7】 図6に示す実施例の電子放出表示装置におけ る電子放出電流のSiO2層膜厚依存性を示すグラフで ある。

【図8】 図6に示す実施例の電子放出表示素子におけ る電子放出効率のSiO2層膜厚依存性を示すグラフで ある。

【図9】 図6に示す実施例の電子放出素子における印 加駆動電圧Vdと電子放出電流の関係を示すグラフであ る。

【図10】 薄膜電極内部に上記領域を有する実施例の 電子放出素子の概略部分拡大断面図である。

【図11】 図10に示す実施例の電子放出表示装置に おける電子放出電流のSiO2層膜厚依存性を示すグラ フである。

【図12】 図10に示す実施例の電子放出表示素子に おける電子放出効率のSiO2層膜厚依存性を示すグラ フである。

【図13】 図10に示す実施例の電子放出素子におけ る印加駆動電圧Vdと電子放出電流の関係を示すグラフ である。

【図14】 図10に示す実施例の電子放出素子の放出 電子流の時間変動を示すグラフである。

【図15】 上記領域を有さない比較例の電子放出素子 の放出電子流の時間変動を示すグラフである。

【図16】 図10に示す実施例の電子放出素子におけ る印加駆動電圧Vdとダイオード電流の関係を示すグラ フである。

【図17】 絶縁体層内部に上記領域を有する実施例の 50

15

電子放出素子の概略部分拡大断面図である。

【図18】 本発明による実施例の電子放出表示装置を 示す概略斜視図である。

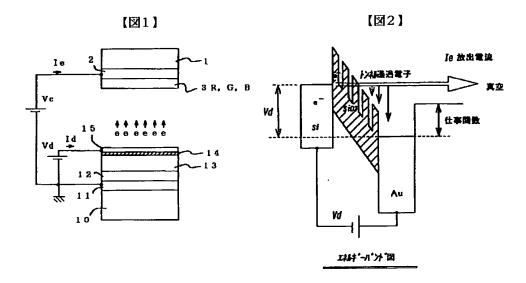
【符号の説明】

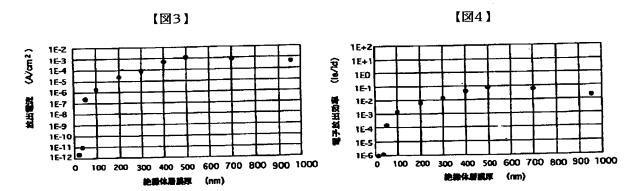
1 透明基板

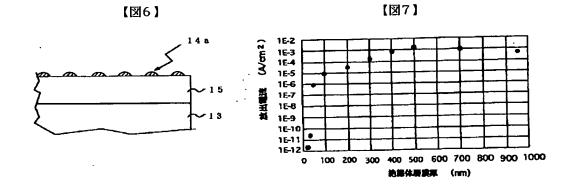
. . . .

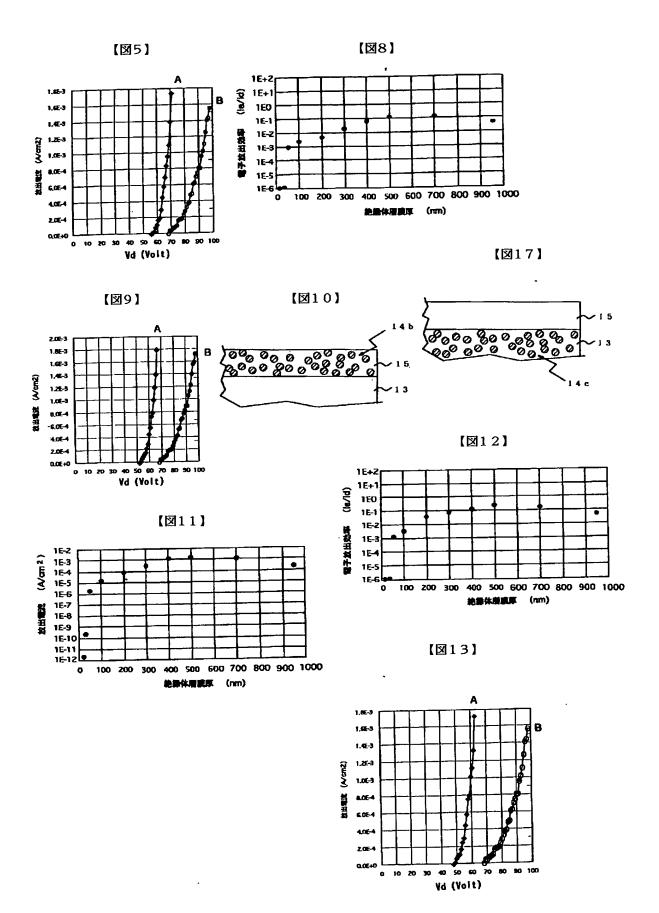
- 2 コレクタ電極
- 3R, 3G, 3B 蛍光体層
- 4 真空空間
- 10 素子基板

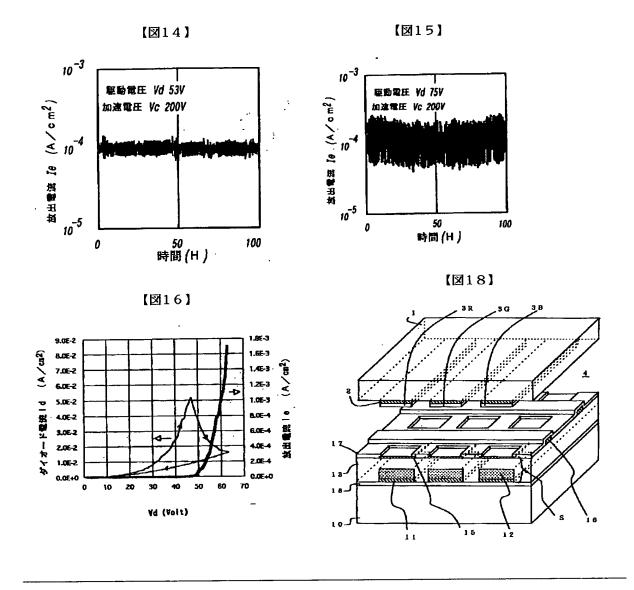
- 11 オーミック電極
- 12 電子供給層
- 13 絶縁体層
- 14 中間層
- 15 金属薄膜電極
- 16 パス電極
- 17 第2絶縁体層
- 18 インシュレータ層











フロントページの続き

(72)発明者 岩崎 新吾 埼玉県鶴ヶ島市富士見6丁目1番1号パイ オニア株式会社総合研究所内

(72)発明者 吉川 高正 埼玉県鶴ヶ島市富士見6丁目1番1号パイ オニア株式会社総合研究所内

CLIPPEDIMAGE= JP410312738A

PAT-NO: JP410312738A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 10312738 A

TITLE: ELECTRON EMITTING ELEMENT AND DISPLAY DEVICE WITH

ΙT

. . . .

PUBN-DATE: November 24, 1998

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

CHUMA, TAKASHI OGASAWARA, KIYOHIDE NEGISHI, NOBUYASU IWASAKI, SHINGO YOSHIKAWA, TAKAMASA

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

PIONEER ELECTRON CORP

COUNTRY N/A

APPL-NO: JP09125956 APPL-DATE: May 15, 1997

INT-CL (IPC): H01J001/30; H01J031/12

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To stably emit electrons via the application of the

electrical field between an electron feed layer and a thin film electrode with

a low voltage at high efficiency by providing a region containing an element

having the work function lower than that of the metal thin film electrode on at

least one of an insulating material layer formed on the electron feed layer

made of a metal or a semiconductor and the metal thin film electrode formed on it.

SOLUTION: An ohmic electrode 11, an electron feed layer 12 made of a metal or a semiconductor such as Si, an insulating material layer 13, and a metal thin film electrode 15 facing a vacuum space are formed in

06/08/2002, EAST Version: 1.03.0002

sequence on an element substrate 10. An element having the work function lower than that of the metal thin film electrode 15 is contained in an electron emitting layer on the surface or an intermediate layer 14 between the metal thin film electrode 15 and insulating material layer 13, or is dispersed in the metal thin film electrode 15 or insulating material layer 13. When a voltage is applied between the ohmic electrode 11 and metal thin film electrode 15 and the electrons from the electron feed layer 12 are moved in the insulating material layer 13 and are partially discharged into vacuum through tunnels of the intermediate layer 14 and metal thin film electrode 15, the electrons are smoothly moved by the intermediate layer 14.

COPYRIGHT: (C)1998, JPO

* 41 5 **6**